

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
26 août 2004 (26.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/071655 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

B01J 23/882, 37/20, 37/14, 33/00, C10G 49/02

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/000272

(22) Date de dépôt international : 6 février 2004 (06.02.2004)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

03/01634 11 février 2003 (11.02.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : EURE-  
CAT S.A. - EUROPEENNE DE RETRAITEMENT DE  
CATALYSEURS [FR/FR]; Quai Jean Jaurès, F-07800 Le  
Voulte-sur-Rhône (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
DUFRESNE, Pierre [FR/FR]; 26, rue Florian, F-26000  
Valence (FR). LABRUYERE, Franck [FR/FR]; Le  
Village, F-07800 Saint Georges Les Bains (FR).

(74) Mandataire : BENOIST, François; Institut Français du  
Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Mal-  
maison Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de

protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,

KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasi-  
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: PASSIVATION OF SULPHUR HYDROCONVERSION CATALYST

(54) Titre : PASSIVATION DE CATALYSEUR D'HYDROCONVERSION SULFURE

(57) Abstract: The invention relates to a method for ex situ oxidizing passivation of hydrocarbon hydroconversion catalysts, especially hydrotreatment in the sulphur states thereof, wherein the sulphurized catalyst undergoes two treatments: contact with an oxidizing gaseous flow and contact with an organic liquid (hydrocarbon for example) which partially fills the porosity thereof.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de passivation oxydante hors site des catalyseurs d'hydroconversion d'hydrocarbures et notamment d'hydrotraitement dans leurs états sulfures, dans lequel le catalyseur sulfuré est soumis à 2 traitements : mise en contact avec un flux gazeux oxydant, et mise en contact avec un liquide organique (hydrocarbure par exemple) qui remplit partiellement sa porosité.

## PASSIVATION DE CATALYSEUR D'HYDROCONVERSION SULFURE

L'invention concerne un procédé de passivation hors-site d'un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures.

5 Les catalyseurs d'hydrotraitement comprennent en général un support oxyde amorphe ou cristallisé comme par exemple une alumine, une silice, une silice alumine, une zéolithe sur lequel est déposé au moins un élément des groupes VIII et VI de la classification périodique ou une combinaison de plusieurs éléments issus de ces mêmes groupes comme par exemple les solides désignés  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ils doivent être préalablement  
10 sulfurés pour leur conférer des performances catalytiques pour l'ensemble des réactions d'hydroconversion des hydrocarbures, et notamment d'hydrotraitement (comme par exemple l'hydrodésulfuration, l'hydrodéazotation, la démétallation) et de certaines hydrogénations. Cette étape de sulfuration préalable à l'acte catalytique peut être réalisée de deux manières différentes.

15 La première, dite sulfuration « in situ », qui se caractérise par le fait que le catalyseur sous sa forme oxyde est, tout d'abord chargé dans le réacteur de conversion d'hydrocarbure pour y être sulfuré. La seconde dite présulfuration hors site (« ex-situ »), comme décrite dans divers brevets de la demanderesse (USP4719195, USP 5397756, EP-A-785022) se démarque de la  
20 précédente par le fait que la sulfuration ou présulfuration du catalyseur est réalisée dans une unité particulière distincte du réacteur de conversion d'hydrocarbures et notamment localisée loin du lieu d'utilisation du dit catalyseur.

Dans le cadre de cette dernière méthode de sulfuration hors site, les phases sulfures ainsi  
25 formées présentent une très grande réactivité vis à vis de l'air ambiant interdisant leur manipulation ultérieure sans un traitement complémentaire visant à limiter cette réactivité. Cette réactivité vis-à-vis des atmosphères oxydantes est décrite par une norme des Nations Unies qui définit deux classes de comportement, à savoir un comportement dit pyrophorique et un comportement dit auto-échauffant.

30 Le caractère pyrophorique d'un composé se caractérise par une combustion spontanée à la mise sous atmosphère oxydante. Le caractère auto-échauffant se caractérise, par une élévation

de température importante résultant d'une oxydation rapide lorsque le produit est chauffé dans certaines conditions à une température de 140 °C.

La phase sulfure obtenue à l'issue de ces procédés de présulfuration se révèle auto-  
5 échauffante ; pour remédier à ce défaut et pour rendre cette phase passivée, l'art antérieur décrit des méthodes consistant à faire adsorber à cette phase sulfure une certaine quantité d'oxygène. Ces méthodes ont un certain effet, mais parfois insuffisant. Elles permettent d'être en présence d'une phase de moins en moins auto-échauffante. En effet, avec les procédés de l'art antérieur, certes il était possible dans certains cas de manipuler la phase sulfure à l'air.  
10 En revanche, le chargement du catalyseur dans le réacteur en présence d'air, pouvant provoquer un échauffement du catalyseur à cause de la masse importante en présence et se traduire par un environnement dangereux. Il n'était donc pas recommandé (bien que certains utilisateurs persistaient à le faire) de procéder à un chargement de catalyseur dans un réacteur, sous air, mais une atmosphère d'azote était plus sûre. Avec le procédé décrit ici, le  
15 chargement sous air d'un réacteur par du catalyseur sous forme phase sulfure devient possible et sans danger.

La présente invention concerne un procédé perfectionné de passivation par traitement thermique, procédé associant un traitement sous un flux gazeux contenant une pression partielle en oxygène (passivation oxydante), et un traitement par incorporation d'un liquide  
20 organique (généralement hydrocarboné), ledit procédé conférant ainsi au dit catalyseur un comportement non auto-échauffant selon la norme UN.

La présente invention concerne donc la mise en œuvre d'un procédé de passivation utilisant deux traitements, postérieur à la sulfuration hors site du catalyseur.

25 Plus précisément, l'invention concerne un procédé de passivation oxydante hors-site d'un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures dans lequel ledit catalyseur sulfuré est soumis à au moins deux traitements : mise en contact avec au moins un flux gazeux oxydant, et mise en contact avec au moins un liquide organique de point d'ébullition initial supérieur à 120°C  
30 qui remplit au moins partiellement la porosité du catalyseur.

Ce procédé de passivation, peut tout aussi bien être mis en œuvre sur une charge catalytique disposée en lit fixe dans un réacteur tubulaire ou sur une charge catalytique en mouvement

dans une unité à lit mobile comme un four rotatif, un four à lit fluide, un four à bande, un four à lit croulant ou un dispositif à lit ascendant. En vue de réduire le comportement auto-échauffant (défini selon la norme UN) du catalyseur préalablement sulfuré afin de permettre sa manipulation aisée sous air, en particulier lors de leur chargement dans les unités d'hydrotraitement, le catalyseur est traité en température sous un flux gazeux sec ou humide  
5 contenant une pression partielle en oxygène d'au plus 21.3 kPa (i.e. air).

L'invention sera décrite plus en détail à partir d'un mode de réalisation.

10 Dans un mode de réalisation, le catalyseur sulfuré est dans une première étape mis en contact avec au moins un flux gazeux oxydant et dans une deuxième étape mis en contact avec ledit liquide organique.

La première étape est un traitement en présence d'un gaz (ou flux gazeux) contenant de l'oxygène (par exemple provenant d'un air sec ou humide) qui peut avantageusement être  
15 réalisée à température ambiante. La réaction d'adsorption d'oxygène sur le catalyseur provoque un effet exothermique qu'il est préférable de contrôler pour que la température du produit reste inférieure à 50°C. Une possibilité est de contrôler les pressions partielles d'oxygène admises sur le catalyseur. Ainsi, un moyen préféré de l'invention est de traiter dans  
20 un premier temps le catalyseur avec un gaz sous une pression partielle de moins de 8 kPa d'oxygène, et dans un deuxième temps avec un gaz sous une pression partielle de plus de 8 kPa d'oxygène. Ce deuxième temps débute de préférence à la quasi disparition de l'effet exothermique (c'est à dire quand la température du solide n'augmente plus ou n'augmente que faiblement) ou, si l'exploitant dispose de moyens pour limiter l'augmentation de température,  
25 le deuxième temps peut alors débiter plus tôt. On peut même opérer le procédé de passivation oxydante directement avec un ou plusieurs flux gazeux ayant tous une pression partielle en oxygène de plus de 8 kPa. Ce peut être de l'air à condition de disposer d'un moyen adéquat pour évacuer les calories. C'est le cas en particulier lorsque la charge catalytique est disposée dans un lit en mouvement, notamment en lit mobile comme dans par exemple un four rotatif,  
30 un four à lit fluide, un four à bande, ou un four à lit croulant ou un dispositif à lit ascendant. Cette première étape de passivation en phase gazeuse peut tout aussi bien être mise en œuvre sur une charge catalytique disposée en lit fixe (tel que dans un réacteur tubulaire).

La seconde étape est un traitement d'imprégnation d'au moins un liquide organique (hydrocarbure ou composé organique) dans la porosité du catalyseur. Le liquide organique (ou la coupe) aura un point d'ébullition initial supérieur à 120°C, de manière préférée supérieure à 180°C et mieux supérieure à 240°C. Ce liquide peut être un liquide hydrocarboné  
5 choisi dans le groupe des white spirit, kérosène, gasoil, distillats sous vide, base huileuse (d'une façon générale « lube oil » en anglais), cire et paraffine. Différents agents hydrocarbonés peuvent être utilisés, une condition étant que cet agent soit éliminé au cours des phases initiales d'utilisation du catalyseur dans le réacteur, afin que l'accès des molécules de la charge à traiter vers les sites actifs du catalyseur ne soit aucunement gêné. Le composé  
10 est de préférence organique, contenant du carbone et de l'hydrogène, et de manière optionnelle des hétéroatomes, comme l'oxygène, le soufre et l'azote, par exemple un alcool, aldéhyde, cétone, ester, amine, amide, mercaptan, sulfure et sulfone. Parmi les esters, des composés particulièrement intéressants sont les huiles végétales ou animales, triglycérides d'acides gras partiellement insaturés.

15 L'application de ce produit peut se faire à température ambiante, ou par exemple pour faciliter l'application de produits qui sont solides à température ambiante ou présentent de fortes viscosités, il peut être souhaitable de chauffer ce produit à une température supérieure à 50°C, voire 80°C. Ce serait le cas par exemple pour des matériaux de type paraffine, cire pétrolière  
20 ou cire de polyéthylène.

Dans un autre mode de réalisation, l'ordre des étapes est inversé, par rapport au mode de réalisation précédent, c'est-à-dire ledit catalyseur sulfuré est dans une première étape mis au contact dudit liquide organique et dans une deuxième étape mis en contact avec au moins un  
25 flux gazeux oxydant.

Toutes les dispositions du précédent mode de réalisation sont applicables.

Dans un mode de réalisation avantageux à l'échelle industrielle, la mise en contact avec ledit flux gazeux est effectuée en un ou plusieurs temps avec un ou des flux gazeux ayant tous une  
30 pression partielle en oxygène supérieure à 8 kPa.

De façon très avantageuse ce ou ces flux sont de l'air.

Ainsi, la mise en contact du flux gazeux oxydant (tel que l'air) est réalisée de préférence en un seul temps par mise en contact dudit flux à forte pression partielle en oxygène directement sur le catalyseur sulfuré ou sur le catalyseur sulfuré imprégné.

Toutes les autres dispositions des précédents modes de réalisation sont applicables.

5

Comme les exemples le montrent, la première étape du procédé peut être réalisée avantageusement en deux temps, le premier avec une pression partielle d'oxygène de préférence inférieure ou égale à 8 kPa, le second, qui débute à la disparition de l'effet exothermique, avec une pression partielle en oxygène supérieure à celle du premier temps et au plus égale à 21,3 kPa.

10

#### Exemple 1 : Préparation du catalyseur de référence : sulfuration hors site sans passivation

Un catalyseur d'hydrotraitement contenant 18.9 % poids d'oxyde de molybdène et 4.2 % poids d'oxyde de cobalt déposés sur un support alumine de grande surface spécifique (220 m<sup>2</sup>/g) est sulfuré à pression atmosphérique par un mélange de composition 60 % volume de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) et 40% volume d'hydrogène (H<sub>2</sub>). La sulfuration du catalyseur est obtenue en deux étapes, la première étant une phase de montée en température contrôlée (5°C/min), la seconde un palier de 1,5 heures à la température finale de sulfuration de 300°C.

Après sulfuration, le catalyseur est refroidi sous flux d'azote jusqu'à la température ambiante. Une partie du produit est transférée sous atmosphère d'azote pour analyse de taux de sulfuration. Le reste est isolé sous azote et sert à la caractérisation du comportement auto-échauffant et à la mesure d'activité en hydrodésulfuration de gasoil .

15

20

Le taux de sulfuration est indiqué dans le tableau ci dessous. Il est défini comme le rapport entre les ratios molaires S/(Co+Mo) expérimental et S/(Co+Mo) théorique, multiplié par 100. Celui-ci, correspondant à la transformation totale des oxydes de molybdène MoO<sub>3</sub> et de cobalt CoO en sulfures respectivement MoS<sub>2</sub> et Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, est de :  $[S/(Co+Mo)]_{\text{theo}} = 1.67$ .

25

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O <sub>2</sub> (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur S	1.59	95	0	0

Le test d'auto-échauffement est celui défini par la norme UN, qui permet de classer des produits dangereux de la classe 4.2. Un test modifié est aussi utilisé afin d'apporter plus d'information sur la sensibilité du produit caractérisé.

5

Le test de la norme UN : un catalyseur est placé dans un cube grillagé; au centre de ce cube est introduit un thermocouple qui permet d'enregistrer l'élévation de température du catalyseur au centre du cube. L'ensemble cube et thermocouple est placé dans une étuve ventilée sous air préalablement chauffée à 140°C. Pendant 24 heures, les températures de l'étuve et du cube de catalyseur sont enregistrées. Le catalyseur est déclaré auto-échauffant, si sa température, au cours des 24 heures de test, dépasse les 200°C. Il appartient alors à la classe de produits dangereux, classe 4.2, au sous groupe des solides 3190.

10

Le test modifié reprend le même mode opératoire si ce n'est que la température de l'étuve varie autour de 140°C par pas de 10°C, jusqu'à ce que la température interne du cube de catalyseur ne dépasse plus les 200°C. A chaque température, c'est un nouveau catalyseur qui est testé. La notion de température critique d'auto-échauffement (ou TCAE) est définie par la température minimale de l'étuve avant le déclenchement du comportement auto-échauffant du catalyseur caractérisé.

15

20

Parallèlement au test d'auto-échauffement, le catalyseur est chargé sous atmosphère d'azote dans le réacteur d'une unité de test d'hydrodésulfuration de gasoil. La mise en régime du catalyseur est obtenue par augmentation progressive de la température de l'ambiante à 350°C, en présence d'un débit de gasoil de 2 litres par litre de catalyseur et par heure, à une pression d'hydrogène de 3 MPa et un débit d'hydrogène exprimé en ratio hydrogène sur huile de 400 L/L. Après 8 heures de stabilisation dans ces conditions, la température est ramenée à 330°C. Après 24 heures de stabilisation, les effluents liquides sont récoltés pendant 15 heures, le taux de soufre résiduel étant mesuré par Fluorescence X et comparé au taux initial du gasoil. Le

25

modèle d'activité utilise une expression mathématique adoptant un ordre de réaction de 1.5. L'activité massique relative (RWA) est exprimée par le ratio entre l'activité du catalyseur testé et celle du même catalyseur oxyde sulfuré en mode in situ par ajout de DMDS (diméthyl disulfure) dans la charge liquide.

5

Exemple 2 : Exemple comparatif - Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement thermique sous flux oxydant sec

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré (mêmes conditions que dans l'exemple 1) et purgé sous azote à température ambiante, puis passivé selon la procédure dite de passivation oxydante à température ambiante (inférieure à 30°C). Ce traitement est réalisé en deux temps. Le premier consiste en un traitement sous flux gazeux sec contenant une pression partielle en oxygène de 7.6 kPa. Le catalyseur est maintenu sous cette pression partielle en oxygène jusqu'à disparition de l'effet exothermique lié à la chimisorption de l'oxygène sur la phase sulfure. Le second temps est obtenu en stoppant l'alimentation en gaz diluant (azote) de façon à ce que la pression partielle en oxygène soit celle d'un air sec (21.3 kPa). Le catalyseur est laissé sous ce flux d'air jusqu'à disparition de l'effet exothermique lié à l'interaction de l'oxygène et de la phase sulfure. Après ce traitement de passivation le catalyseur est stocké sous atmosphère d'azote. Une partie de l'échantillon est ensuite prélevée sous azote pour en analyser le taux de sulfuration et la teneur en oxygène fixée pendant le traitement de passivation. Le reliquat est isolé sous cette même atmosphère pour la caractérisation de son comportement auto-échauffant et pour la mesure de son activité en hydrodésulfuration de gasoil.

Le taux de sulfuration ainsi que la quantité d'oxygène chimisorbée pendant le traitement de passivation sont présentés dans le tableau ci dessous. La quantité d'oxygène chimisorbée est déterminée par la différence entre la perte au feu expérimentale mesurée sur le catalyseur passivé (traitement au four à moufle sous air à 500°C pendant 4 heures) et la perte au feu théorique définie pour un taux de sulfuration identique.

30



Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O <sub>2</sub> (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP2	1.59	95	1.6	0

Le test d'auto-échauffement ainsi que le test d'activité sur ce catalyseur dénommé « catalyseur SP2 » utilise le même protocole de test que celui décrit dans l'exemple 1.

5 Exemple 3: Exemple comparatif - Passivation d'un catalyseur sulfuré par incorporation directe d'huile

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré selon la même procédure que celle utilisée dans l'exemple 1. A l'issue du traitement de sulfuration, le catalyseur est purgé sous azote à température ambiante et transféré sous cette même atmosphère dans un  
10 ballon rotatif maintenu sous azote. L'imprégnation d'huile est obtenue sur le catalyseur mis en mouvement par introduction progressive, de sorte que l'incorporation d'huile dans la porosité du catalyseur soit la plus homogène possible. La quantité d'huile mise en œuvre est de 10 g d'huile pour 100 g de catalyseur sulfuré. L'huile utilisée (150 Neutral Solvent) est choisie dans la famille des huiles de base minérales dont les principales caractéristiques sont  
15 une viscosité à 40°C de 16 centi-poises et une masse volumique de 0.86 g/cm<sup>3</sup>.

La quantité d'huile réellement incorporée au catalyseur est définie par la variation de perte au feu (traitement au four à moufle sous air à 500°C pendant 4 heures) entre celle mesurée sur ce catalyseur imprégné et la perte au feu théorique définie pour un même taux de sulfuration.

20 Le catalyseur SP3 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle des exemples précédents.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O <sub>2</sub> (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP3	1.59	95	0	9.9

Exemple 4: Exemple comparatif - Passivation d'un catalyseur sulfuré par incorporation directe d'huile en quantité supérieure

Cet exemple est analogue à l'exemple 3 précédent si ce n'est que la quantité d'huile mise en œuvre est augmentée de 10 à 20 g pour 100 g de catalyseur sulfuré.

5

Le catalyseur SP4 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle des exemples précédents.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O <sub>2</sub> (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP4	1.61	96	0	19.8

10 Exemple 5: Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement sous flux oxydant suivi d'incorporation d'huile

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est préparé selon le mode opératoire utilisé dans l'exemple 2 (sulfuration suivie d'une passivation oxydante en deux temps). Le catalyseur ainsi obtenu est caractérisé afin de définir son taux de sulfuration et la quantité  
15 d'oxygène chimisorbée par la phase sulfure en utilisant la même méthodologie que celle décrite dans l'exemple 2.

Après ces traitements successifs de sulfuration et de passivation, 100 grammes de ce catalyseur sont introduits dans un imprégnateur rotatif, maintenu à température ambiante et sous air, afin de procéder à l'incorporation d'huile suivant le protocole utilisé dans l'exemple  
20 3. Nature de l'huile et quantité sont identiques à celles mises en œuvre pour la préparation du « catalyseur SP3 », à savoir 10 g de 150 Neutral Solvent pour 100 g de catalyseur sulfuré et passivé.

La quantité d'huile réellement incorporée au catalyseur est définie par la variation de perte au feu (traitement au four à moufle sous air à 500°C pendant 4 heures) entre celle mesurée sur ce  
25 catalyseur imprégné et celle mesurée sur le catalyseur avant imprégnation.

Les caractéristiques du catalyseur ainsi préparé et dénommé « catalyseur SP5 » sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O <sub>2</sub> (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP5	1.59	95	1.6	9.7

Exemple 6 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement sous flux oxydant suivi d'incorporation d'huile d'origine végétale

Cet exemple est analogue à l'exemple 5 précédent (sulfuration phase gaz, passivation oxydante sous flux sec et incorporation d'huile) à la différence que l'huile utilisée est une huile d'origine végétale (huile de colza raffinée). Les caractéristiques principales de cette huile de colza raffinée sont une masse volumique de 0.92 g/cm<sup>3</sup> et un indice d'iode de 114. La quantité d'huile végétale mise en œuvre au cours de l'imprégnation est maintenue à 10 g pour 100 g de catalyseur sulfuré et passivé comme décrit dans l'exemple 3.

Ce catalyseur dénommé « catalyseur SP6 » est caractérisé à l'aide des mêmes techniques que celles déjà utilisées pour les exemples précédents.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O <sub>2</sub> (%pds)	Quantité d'huile végétale (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP6	1.60	96	1.7	9.7

Exemple 7 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement sous flux oxydant humide suivi d'incorporation d'huile

Dans cet exemple, le catalyseur sulfuré est passivé en utilisant le même protocole de passivation oxydante que celui utilisé dans l'exemple 2 (traitement en deux étapes sous flux oxydant, pression partielle en oxygène de 7.6 kPa puis 21.3 kPa à la température ambiante), à la différence près, que le flux oxydant utilisé est préalablement saturé en eau à la température de 25°C, avant la mise en contact avec la phase sulfure. Cette saturation en eau est obtenue par un bullage du flux oxydant sec dans un saturateur contenant de l'eau liquide à la température ambiante. Dans ces conditions, la pression partielle en eau est de 3 kPa. A l'issue de ces traitements de sulfuration et de passivation humide et préalablement à l'incorporation d'huile, une mesure de perte de poids permet comparativement à celle réalisée sur le

catalyseur SP2 de déterminer la quantité d'eau adsorbée par le catalyseur au cours du traitement de passivation oxydante humide. Faisant suite aux traitements de sulfuration et de passivation oxydante humide, le catalyseur est transféré dans l'imprégnateur rotatif afin d'y subir une étape d'incorporation d'huile utilisant la même procédure opératoire que celle  
5 utilisé dans l'exemple 5. La nature et quantité d'huile sont identique à celle de l'exemple 5, à savoir 10 g de 150 Neutral Solvent pour 100 g de catalyseur sulfuré et passivé.

Les caractéristiques de ce catalyseur dénommé « catalyseur SP7 » sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

10

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O <sub>2</sub> (%pds)	H <sub>2</sub> O (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP7	1.61	96	1.5	2.1	10.0

Exemple 8 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement sous flux oxydant suivi d'une incorporation d'huile en quantité supérieure.

Cet exemple est analogue à l'exemple 5 précédent, tant en ce qui concerne les procédures de  
15 sulfuration, de passivation et d'incorporation d'huile, si ce n'est que la quantité d'huile mise en œuvre dans la dernière étape est augmentée de 10 à 20 g d'huile 150 Neutral Solvent pour 100 g de catalyseur sulfuré et passivé.

Les caractérisations de ce catalyseur dénommé « catalyseur SP8 » utilisent les mêmes  
20 techniques que celles déjà mises en œuvre dans les exemples précédents.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O <sub>2</sub> (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP8	1.61	96	1.5	19.5

Exemple 9 : Passivation partielle d'un catalyseur sulfuré par traitement sous flux oxydant suivi d'incorporation d'huile

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré selon la même procédure  
5 que celle décrite dans l'exemple 1. Après cette étape de sulfuration, le catalyseur est purgé  
sous azote à température ambiante. A l'issue de ce traitement de sulfuration, le catalyseur est  
passivé selon une procédure de passivation oxydante qui se différencie de celle déjà utilisée  
dans l'exemple 2 en ce qu'elle est réalisée en une seule étape et sous une seule pression  
partielle en oxygène. Cette pression partielle est fixée à 7.6 kPa. Après disparition de l'effet  
10 exothermique lié à la chimisorption d'oxygène sur les phases sulfures, le catalyseur est  
transféré sous azote dans l'imprégnateur rotatif maintenu sous azote afin d'y incorporer une  
quantité d'huile minérale (150 Neutral Solvent) identique à celle des exemples 5 et 7, à savoir  
10 g de 150N pour 100 g de catalyseur sulfuré et passivé.

Préalablement à l'étape d'incorporation d'huile, un prélèvement de catalyseur est effectué afin  
15 de déterminer la quantité d'oxygène chimisorbée par le catalyseur.

L'ensemble des caractéristiques de ce catalyseur dénommé « catalyseur SP9 » est présenté  
dans le tableau ci-dessous.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O <sub>2</sub> (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP9	1.62	97	0.5	9.8

20 Exemple 10 : Incorporation directe d'huile d'un catalyseur sulfuré suivi d'un traitement de passivation sous flux oxydant

Cet exemple est analogue à celui de l'exemple 3, où après sulfuration, le catalyseur est,  
imprégné par voie directe avec 10 g d'huile 150 Neutral Solvent pour 100 g de catalyseur  
sulfuré. Successivement à ces traitements de sulfuration et d'incorporation d'huile, le  
25 catalyseur subit une passivation oxydante par traitement à température ambiante (inférieure à  
30°C) selon une procédure dérivée de celle décrite dans l'exemple 2, et modifiée en ce que le  
catalyseur peut être directement traité sous air sec non dilué, donc à pression partielle  
d'oxygène de 21.3 kPa. En effet, probablement l'effet couvrant de l'huile permet d'amoindrir

l'effet exothermique d'adsorption d'oxygène. A l'issue de ce traitement, les grains de catalyseur présentent un aspect sec particulièrement intéressant.

Préalablement au traitement de passivation oxydante, un prélèvement du catalyseur sulfuré et imprégné est réalisé pour déterminer exactement la quantité d'huile réellement imprégnée. Le complément de caractérisation s'effectuera ensuite sur le catalyseur sulfuré, imprégné et passivé, dénommé « catalyseur SP10 ». Les résultats de ces caractérisations sont présentés ci-dessous.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)	O <sub>2</sub> (%pds)
Catalyseur SP10	1.59	95	10.1	1.3

#### 10 Exemple 11: Résultats des caractérisations et conclusion

Activité en hydrodésulfuration de gasoil (exprimée en activité massique relative ou relative weight activity) et température critique d'auto-échauffement (TCAE).

Référence	Traitement de sulfuration	Traitement de passivation			RWA (%)	TCAE (°C)
-	In-situ	-	-	-	100	/
Catalyseur S	Hors site	-	-	-	98	< 25
Catalyseur SP2	Hors site	P <sub>O2</sub> =7.6kPa	P <sub>O2</sub> =21.3kPa	-	103	75
Catalyseur SP3	Hors site	Imprégnation 150NS 9.9 g/100g	-	-	104	115
Catalyseur SP4	Hors site	Imprégnation 150NS 19.8 g/100g	-	-	102	145
Catalyseur SP5	Hors site	P <sub>O2</sub> =7.6kPa	P <sub>O2</sub> =21.3kPa	Imprégnation 150NS 9.7 g/100g	101	150
Catalyseur SP6	Hors site	P <sub>O2</sub> =7.6kPa	P <sub>O2</sub> =21.3kPa	Imprégnation huile colza 9.7 g/100g	99	155
Catalyseur SP7	Hors site	P <sub>O2</sub> =7.4kPa + P <sub>H2O</sub> =2.9kPa	P <sub>O2</sub> =20.7kPa + P <sub>H2O</sub> =2.9kPa	Imprégnation 150NS 10.0 g/100g	100	165

Catalyseur SP8	Hors site	P <sub>O2</sub> =7.6kPa	P <sub>O2</sub> =21.3kPa	Imprégnation 150NS 19.5 g/100g	102	175
Catalyseur SP9	Hors site	P <sub>O2</sub> =7.6kPa	-	Imprégnation 150NS 9.8 g/100g	98	125
Catalyseur SP10	Hors site	Imprégnation 150NS 10.1 g/100g	P <sub>O2</sub> =21.3kPa		102	150

En conclusion, il apparaît qu'un catalyseur sulfuré non passivé ne peut pas être manipulé sous air. La seule passivation oxydante à température ambiante, améliore leur comportement auto-échauffant pour autoriser certaines manipulations du produit sous air. Néanmoins le produit

5 reste sensible et il ne serait pas prudent d'en autoriser le chargement sous air dans de grosses unités d'hydrotraitement. La nécessité d'un traitement subséquent apparaît utile pour amoindrir suffisamment ce caractère auto-échauffant. Une valeur considérée comme acceptable se situe à partir d'une TCAE de 100°C. L'incorporation d'une quantité

10 d'hydrocarbure au sein de la porosité du catalyseur permet d'améliorer cette caractéristique, de façon simple et peu coûteuse, au-delà de ce qu'il est possible de réaliser par simple passivation oxydante. En revanche la pré-passivation à l'air présente deux avantages notables par rapport à une passivation à l'huile : elle permet de simplifier considérablement le procédé de passivation humide, dans la mesure où cette opération peut se réaliser dans un équipement

15 sous atmosphère d'air libre, car le catalyseur peut être manipulé sous air, ce qui n'est pas le cas d'un catalyseur directement sulfuré qui s'échauffe spontanément à l'air. D'autre part, les performances de réduction de l'effet d'auto échauffement, manifestées par la TCAE (Température critique d'auto échauffement) sont excellentes tout en utilisant une quantité raisonnable d'huile, le pré-traitement oxydant permettant une économie de la quantité d'huile.

20 D'autre part, il est remarquable de constater que ce nouveau procédé de passivation oxydante suivi d'un remplissage partiel de la porosité du catalyseur par une huile de base minérale n'altère en rien les performances catalytiques des phases sulfures pour les réactions d'hydrotraitement.

## REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de passivation oxydante hors-site d'un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures caractérisé en ce que ledit catalyseur sulfuré est soumis à au moins deux traitements : mise en contact avec au moins un flux gazeux oxydant, et mise en contact avec au moins un liquide organique de point d'ébullition initial supérieur à 120°C qui remplit au moins partiellement la porosité du catalyseur.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit catalyseur sulfuré est dans une première étape mis en contact avec au moins un flux gazeux oxydant et dans une deuxième étape mis au contact dudit liquide organique.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit catalyseur sulfuré est dans une première étape mis au contact dudit liquide organique et dans une deuxième étape mis en contact avec au moins un flux gazeux oxydant.
- 20 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la mise en contact avec ledit flux gazeux est effectuée en deux temps, le premier sous une pression partielle d'oxygène inférieure à 8 kPa, le second, sous une pression partielle en oxygène supérieure à celle du premier temps et au plus à 21.3kPa.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le deuxième temps de la première étape est effectué sous air.
6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la mise en contact avec ledit flux gazeux est effectuée en un ou plusieurs temps avec un ou des flux gazeux ayant tous une pression partielle en oxygène supérieure à 8 kPa.
- 30 7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel ce ou ces flux sont de l'air.



8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur est en mouvement.
9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le catalyseur est en lit mobile.
- 5 10. Procédé selon la revendication 9 mis en œuvre dans un four rotatif, un four à lit fluide, un four à bande, un four à lit croulant ou un dispositif à lit ascendant.
- 10 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit liquide organique utilisé en deuxième étape est choisi dans le groupe constitué par le kérosène, le gasoil, les distillats sous vide, une base huileuse, les cires et les paraffines de point d'ébullition initial supérieure à 180°C.
- 15 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit composé organique contient au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre et l'azote.
13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel ledit composé organique est choisi parmi les alcools, aldéhydes, cétones, esters, amines, amides, mercaptans, sulfures et sulfones.
- 20 14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel le composé organique est un ester choisi de préférence parmi les huiles végétales ou animales, les triglycérides d'acides gras partiellement insaturés.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/FR2004/000272

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/882 B01J37/20 B01J37/14 B01J33/00 C10G49/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 059 956 A (DUFRESNE PIERRE) 9 May 2000 (2000-05-09) claims 1,2	1-14
A	US 6 093 309 A (PARTIN JOHN ALEXANDER ET AL) 25 July 2000 (2000-07-25) column 3, line 66 - column 5, line 7; claims 1,6	1-14
A	US 2002/000394 A1 (EIJSBOUTS SONJA) 3 January 2002 (2002-01-03) paragraph '0019! - paragraph '0038!; claims 1,3,5,14,20,28	1-14
A	US 3 838 066 A (LOVELL L) 24 September 1974 (1974-09-24) claim 1	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 July 2004

Date of mailing of the international search report

15/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deurinck, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000272

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6059956	A	09-05-2000	FR 2725381 A1	12-04-1996
			AT 188890 T	15-02-2000
			CA 2160069 A1	08-04-1996
			CN 1129609 A ,B	28-08-1996
			DE 69514609 D1	24-02-2000
			DE 69514609 T2	29-06-2000
			EP 0707890 A1	24-04-1996
			JP 8173824 A	09-07-1996
			PT 707890 T	28-04-2000
			RU 2151641 C1	27-06-2000
			SG 42781 A1	17-10-1997
US 6093309	A	25-07-2000	AU 689475 B2	02-04-1998
			AU 6771894 A	21-11-1994
			CA 2162127 A1	10-11-1994
			CN 1400056 A	05-03-2003
			CN 1125408 A ,B	26-06-1996
			DE 69403906 D1	24-07-1997
			DE 69403906 T2	27-11-1997
			DK 696937 T3	26-01-1998
			EP 0696937 A1	21-02-1996
			JP 8509656 T	15-10-1996
			MX 9403256 A1	31-01-1995
			NL 9420024 T	01-05-1996
			RU 2129915 C1	10-05-1999
			WO 9425157 A1	10-11-1994
			US 6077807 A	20-06-2000
			US 5681787 A	28-10-1997
			US 5990037 A	23-11-1999
			ZA 9402966 A	19-01-1995
			SG 54332 A1	16-11-1998
US 2002000394	A1	03-01-2002	AT 260711 T	15-03-2004
			AU 6217201 A	23-10-2001
			CA 2405814 A1	18-10-2001
			DE 60102223 D1	08-04-2004
			WO 0176740 A1	18-10-2001
			EP 1274507 A1	15-01-2003
US 3838066	A	24-09-1974	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 04/000272

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J23/882 B01J37/20 B01J37/14 B01J33/00 C10G49/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 059 956 A (DUFRESNE PIERRE) 9 mai 2000 (2000-05-09) revendications 1,2 -----	1-14
A	US 6 093 309 A (PARTIN JOHN ALEXANDER ET AL) 25 juillet 2000 (2000-07-25) colonne 3, ligne 66 - colonne 5, ligne 7; revendications 1,6 -----	1-14
A	US 2002/000394 A1 (EIJSBOUTS SONJA) 3 janvier 2002 (2002-01-03) alinéa '0019! - alinéa '0038!; revendications 1,3,5,14,20,28 -----	1-14
A	US 3 838 066 A (LOVELL L) 24 septembre 1974 (1974-09-24) revendication 1 -----	1-14



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 juillet 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/07/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deurinck, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/000272

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6059956	A	09-05-2000	FR 2725381 A1	12-04-1996
			AT 188890 T	15-02-2000
			CA 2160069 A1	08-04-1996
			CN 1129609 A ,B	28-08-1996
			DE 69514609 D1	24-02-2000
			DE 69514609 T2	29-06-2000
			EP 0707890 A1	24-04-1996
			JP 8173824 A	09-07-1996
			PT 707890 T	28-04-2000
			RU 2151641 C1	27-06-2000
			SG 42781 A1	17-10-1997
US 6093309	A	25-07-2000	AU 689475 B2	02-04-1998
			AU 6771894 A	21-11-1994
			CA 2162127 A1	10-11-1994
			CN 1400056 A	05-03-2003
			CN 1125408 A ,B	26-06-1996
			DE 69403906 D1	24-07-1997
			DE 69403906 T2	27-11-1997
			DK 696937 T3	26-01-1998
			EP 0696937 A1	21-02-1996
			JP 8509656 T	15-10-1996
			MX 9403256 A1	31-01-1995
			NL 9420024 T	01-05-1996
			RU 2129915 C1	10-05-1999
			WO 9425157 A1	10-11-1994
			US 6077807 A	20-06-2000
			US 5681787 A	28-10-1997
			US 5990037 A	23-11-1999
			ZA 9402966 A	19-01-1995
			SG 54332 A1	16-11-1998
US 2002000394	A1	03-01-2002	AT 260711 T	15-03-2004
			AU 6217201 A	23-10-2001
			CA 2405814 A1	18-10-2001
			DE 60102223 D1	08-04-2004
			WO 0176740 A1	18-10-2001
			EP 1274507 A1	15-01-2003
US 3838066	A	24-09-1974	AUCUN	